

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-129342

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl.

B01D 53/02  
F25J 3/08  
// B01J 20/18

(21)Application number : 2000-308584

(71)Applicant : BOC GROUP INC:THE

(22)Date of filing : 10.10.2000

(72)Inventor : DONMIN SHEN  
BUELOW MARTIN  
JALE SUDHAKAR R  
KUMAR RAVI  
HUGGAHALLI MADHUSUDHAN

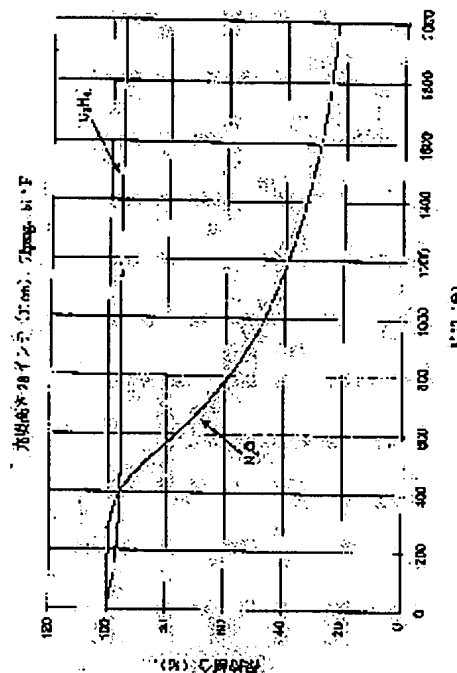
(30)Priority

Priority number : 1999 416036 Priority date : 12.10.1999 Priority country : US

(54) THERMAL SWING ADSORPTION METHOD FOR REMOVING VERY SMALL AMOUNT OF IMPURITIES FROM AIR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To clean air before performing the separation of air by crytogenic distillation.

SOLUTION: Three adsorbent beds are used and a first bed mainly removes moisture and a second bed mainly removes CO<sub>2</sub> and a third bed removes gaseous components like N<sub>2</sub>O and hydrocarbons discharged from the second bed. It is found out that a CaX type adsorbent removes N<sub>2</sub>O and hydrocarbons in the third bed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-129342  
(P2001-129342A)

(43)公開日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 0 1 D 53/02		B 0 1 D 53/02	Z
F 2 5 J 3/08		F 2 5 J 3/08	
// B 0 1 J 20/18		B 0 1 J 20/18	D

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-308584(P2000-308584)  
(22)出願日 平成12年10月10日(2000.10.10)  
(31)優先権主張番号 09/416036  
(32)優先日 平成11年10月12日(1999.10.12)  
(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 591051184  
ザ・ビーオーシー・グループ・インコーポ  
レーテッド  
THE BOC GROUP INCOR  
PORATED  
アメリカ合衆国ニュージャージー州07974,  
ニュー・プロヴィデンス, マーレイ・ヒ  
ル, マウンテン・アベニュー 575  
(74)代理人 100089705  
弁理士 社本 一夫 (外5名)

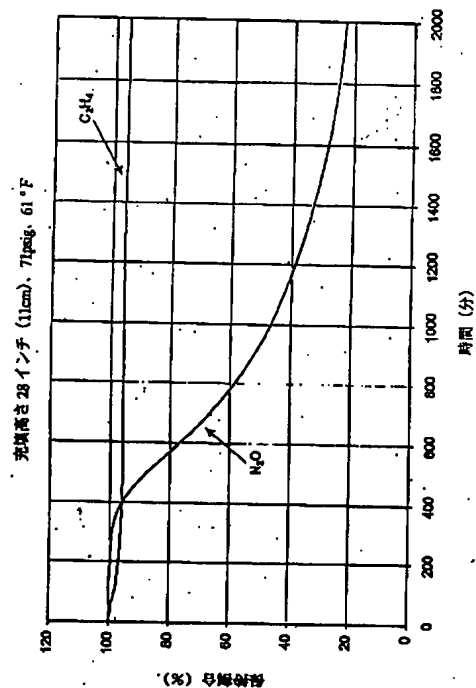
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 空気から微量不純物を除去するための温度変動吸着方法

(57)【要約】

【課題】 深冷蒸留によって空気の分離を行う前に空気を精製するための方法を提供する。

【解決手段】 この方法は三つの吸着剤の層を使用し、第一の層は主に水分を除去し、第二の層は主にCO<sub>2</sub>を除去し、そして第三の層は第二の層から排出されたN<sub>2</sub>Oと炭化水素類のようなガス成分を除去するように構成されている。Ca Xタイプの吸着剤が第三の層においてN<sub>2</sub>Oと炭化水素類を除去することが見いだされた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス流れから不純物を温度変動吸着によって除去する方法であって、前記ガス流れを、ガス流れから水分を除去する第一の吸着剤の層を連続的に通過させ、次いでガス流れを、NaXゼオライトを含む第二の吸着剤の層を通過させて、それによって前記ガス流れからCO<sub>2</sub>が除去され、次いでガス流れを、Xゼオライトを含む第三の吸着剤の層を通過させ、ここで前記第二および第三の吸着剤は、そのゼオライト相のSi/Al元素比率が0.9～1.3の範囲であり、第三の吸着剤の層のカチオン組成物は当量基準で約0%～約100%のカルシウムイオンと約100%～約0%のその他のイオンを含み、前記その他のイオンは、IA族イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外のIB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、ランタニドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択され、それによって前記ガス流れから窒素酸化物と炭化水素類が除去される。

【請求項2】 請求項1に記載の方法であって、前記第一の吸着剤の層は活性アルミナである。

【請求項3】 請求項1に記載の方法であって、前記第二の吸着剤の層はナトリウムXゼオライトであり、そのゼオライト相のSi/Al元素比率が0.9～1.3の範囲である。

【請求項4】 請求項1に記載の方法であって、前記第二の吸着剤の層はナトリウムXゼオライトであり、そのゼオライト相のSi/Al元素比率が0.9～1.15の範囲である。

【請求項5】 請求項1に記載の方法であって、前記第二の吸着剤の層はナトリウム低シリコンXゼオライトであり、そのゼオライト相のSi/Al元素比率が0.95～1.05の範囲である。

【請求項6】 請求項1に記載の方法であって、前記第三の吸着剤の層はXゼオライトであり、そのゼオライト相のSi/Al元素比率が0.9～1.3の範囲であり、その交換可能なカチオンは当量基準で約0%～約100%のカルシウムイオンと約100%～約0%のその他のイオンを含み、前記その他のイオンは、IA族イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外のIB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、ランタニドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択される。

【請求項7】 請求項1に記載の方法であって、前記第三の吸着剤の層はXゼオライトであり、そのゼオライト相のSi/Al元素比率が0.9～1.15の範囲であり、そのカチオン組成物は約60%～約100%のカルシウムイオンと約40%～約0%のカチオンを含み、前記カチオンは、IA族イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外のIB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、ランタニドのイオン、およびこれらの混合

物からなる群から選択される。

【請求項8】 請求項1に記載の方法であって、前記第三の吸着剤の層はカルシウム低シリコンXゼオライトであり、そのゼオライト相のSi/Al元素比率が0.95～1.05の範囲であり、そのカチオン組成物は約95%～約100%のカルシウムイオンと約5%～約0%のカチオンを含み、前記カチオンは、IA族イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外のIB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、ランタニドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択される。

【請求項9】 請求項1、6、7、または8に記載の方法であって、前記IA族イオンはリチウム、ナトリウム、およびカリウムからなる群から選択される。

【請求項10】 請求項1に記載の方法であって、前記ガス流れは空気であり、前記窒素酸化物はN<sub>2</sub>Oである。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な温度変動吸着方法(TSA)であって空気から酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)および炭化水素類のような微量不純物を除去するための方法、およびこの方法のための吸着剤組成物に関する。特に本発明は、空気から酸素と窒素を深冷分離する前に予備精製装置において用いるためのTSAプロセスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 空気から酸素と窒素を深冷分離する前に、熱交換装置内での固体の形成とそれによって生じる高い圧力と安全性についての問題を回避するために、様々な微量不純物が除去されなければならない。除去されなければならない最も顕著な微量の空気中不純物には、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と水分(H<sub>2</sub>O)がある。多くの文献が、空気から酸素と窒素を深冷分離する前に予備精製装置において空気からこれらのタイプの不純物を除去するための圧力変動吸着(PSA)とTSAを使用することを開示する。例えば、ドイツ特許出願045,451号、米国特許4,711,645号、米国特許4,249,915号、英国特許1,586,961号、およびEPO特許出願0,449,576号を参照されたい。さらに、最近発行されたEPO特許出願0,862,938号は、空気分離装置(ASU)において深冷処理する前に、窒素酸化物に加えて二酸化炭素と水分をガスから除去するためのPSAプロセスを開示する。最後に、最近発行されたEPO特許出願0,930,089号は、様々なゼオライト吸着剤を用いて空気からCO<sub>2</sub>を除去するためのTSAプロセスを開示する。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 空気が深冷空気分離プラントに入る前に空気から窒素酸化物を除去することの重要性は、最近認識されるようになったばかりである。

N<sub>2</sub>Oの除去は、大気中でのその濃度の増大の故に、特に重要である。N<sub>2</sub>Oは温室ガスであり、大気中でのN<sub>2</sub>Oの濃度（最近は約0.3 ppm）は着実に増大しつつある（年間約0.2～0.3%）ことは周知である。この増大は主として、人間の活動と様々な化学処理からの排出物によって生じる。深冷空気分離装置中での過剰なN<sub>2</sub>Oは、熱交換器での管の詰まりと生成物の汚染を招くだろう。N<sub>2</sub>Oは空気中で非常に安定であり、大気中でのその寿命は約150年であるという事実によって、空気予備精製装置中でのN<sub>2</sub>Oの除去が現在も将来も非常に重要なものになっている。将来においてN<sub>2</sub>Oの除去は水分とCO<sub>2</sub>の除去と同じ程度に重要になると予想される。空気中でのN<sub>2</sub>Oの濃度がさらに増大すれば、予備精製装置（PPU）の現在の体系は不適切なものになるだろう。というのは、現行のPPUプロセスによってN<sub>2</sub>Oを容易に除去することはできないからである。従って、水分とCO<sub>2</sub>のみならず微量の窒素酸化物、特に深冷分離装置に送られる空気中に存在するN<sub>2</sub>Oを除去するために、PPU装置において用いるのに適した採用可能な吸着方法を開発する必要性が明らかに存在する。さらに、PPUプロセスにおける空気から、炭化水素類、例えば低分子量炭化水素ガス、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、iso-ブタン、および不飽和種、例えばアセチレン、エチレン、プロピレン、n-ブチレン異性体、iso-ブチレン異性体、を除去するためには大きな注意を払うべきである。また、炭化水素類と閉塞成分（例えばN<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>）の両者を空気予備精製プロセスにおいて同時に除去することも重要である。閉塞成分の堆積物は、炭化水素類が集まってこれらの堆積物中に濃縮する機会を生じさせるかもしれない。本発明はそのようなことの解決を対象とし、特に、同時に行われて効果の高い空気の予備精製を目的とする。

【0004】本発明の第一の目的は、空気予備精製装置において用いるための新規な温度変動吸着方法を提供することである。本発明の別の目的は、窒素酸化物からなる微量不純物、特に酸化二窒素を空気から除去する新規な温度変動吸着方法を提供することである。

【0005】本発明のさらなる目的は、空気から酸素と窒素を分離するための深冷蒸留装置内に空気が入る前に、空気から微量の炭化水素類を除去する新規な温度変動吸着方法を提供することである。

【0006】本発明のさらなる目的と利点は、一部は以下の説明の最後に示され、一部は以下の説明によって自明であるか、あるいは本発明を実施することによって知ることができるだろう。本発明の目的と利点は、特に特許請求の範囲に示される方法と組み合わせによって理解され、そして達成されるかもしれない。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、そしてここで具体化され説明された本発明の目的

に従って、本発明のガス分離方法は、水分、二酸化炭素、酸化二窒素、および炭化水素類からなる不純物を含むガス流れを温度変動吸着装置内に通し、このときこのガス流れを、ガス流れから水分を除去し得る第一の吸着剤を通過させ、次いでガス流れを、ゼオライト相のSi/Al元素比率が約0.9～1.3の範囲であるナトリウムXタイプのゼオライトを含む第二の吸着剤を通過させて、それによってガス流れからCO<sub>2</sub>不純物が除去され、次いでガス流れを、Xタイプのゼオライトを含む第三の吸着剤を通過させ、ここでこのXタイプのゼオライトは、ゼオライト相のSi/Al元素比率が約0.9～1.3の範囲であり、その交換可能なカチオンは当量基準で約0%～約100%のカルシウムイオンと約100%～約0%のその他のイオンを含み、前記その他のイオンは、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなIA族イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外のIB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、ランタニドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択され、それによってガス流れから酸化二窒素と炭化水素類の不純物が除去される。

【0008】本発明の好ましい態様において、TSAプロセスは、ガス流れが深冷空気分離プロセスに供される前に、空気予備精製装置内で行われる。本発明のさらに好ましい態様において、第一の吸着剤の層は活性アルミナである。

【0009】本発明のさらに好ましい態様において、第二の吸着剤の層はナトリウム低シリコンXゼオライト（NaLSXゼオライト）であり、ここでゼオライト相のSi/Al元素比率は約0.9～1.15の範囲である。

【0010】本発明のさらに好ましい態様において、第三の吸着剤の層はLSXゼオライトであり、ここでゼオライト相のSi/Al元素比率が0.9～1.15の範囲であり、その交換可能なカチオンは当量基準で約60%～約100%のカルシウムイオンと約40%～約0%のその他のイオンを含み、前記その他のイオンは、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなIA族イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外のIB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、ランタニドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択される。

【0011】本発明の最も好ましい態様において、第二の吸着剤の層と第三の吸着剤の層の両者は、それぞれナトリウムカチオン交換型のLSXタイプゼオライトとカルシウムカチオン交換型のXタイプゼオライトを含み、ここでゼオライト相のSi/Al元素比率が0.95～1.05の範囲であり、第三の吸着剤のカチオン組成物は、約95%～約100%のカルシウムイオンと、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなIA族イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外のIB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、ランタニドのイオ

ン、およびこれらの混合物からなる群から選択される約 5%～約 0%のカチオンを含む。

【0012】本発明のゼオライト吸着剤は二次粒子としても知られる成形された粒子の形で用いられる、と判断される。これらの二次粒子は、一連の方法によって、例えばビーズ、押出し物などの様々な幾何学的形態に成形することができる。ビーズ成形、押出し成形、およびその他の成形方法においては、成形工程の前に、ゼオライトの結晶相に添加される結合剤としての無機材料を用いる。これらの結合剤は粒子に必要な機械的強度を付与し、また有効な収着特性のために必要な巨視的空孔系を粒子の内部に生成させる。結合剤の含有量は、用いられる結合剤材料のタイプに依存して広範囲に変化し、すなわちそれは最終製品の約 5～25wt.%である。結合剤の化学組成は、本発明においては Si/Al 元素比率に関連しては考慮されていない。この特別な理由のため、「ゼオライト相の Si/Al 元素比率」という表現が終始用いられている。本発明の吸着材料に関する限り、結合剤のタイプと成形方法は周知の技術を意味し、本発明の一部分を示すものではない。

【0013】典型的に、再生は本プロセスの吸着温度よりも十分に高い温度で行われる。典型的な再生温度は 50～約 300℃の範囲であり、好ましくは 100～約 250℃の範囲である。

【0014】本発明の新規な TSA 方法は、窒素酸化物、特に空気からの酸化二窒素  $N_2O$  の除去のために安定だけでなく、炭化水素類の除去のためにも安定なものとして特定されるゼオライト吸着材料の種類の使用を対象としている。この目的のため、新規な吸着剤の種類は、Xタイプのゼオライトであって、ゼオライト相の Si/Al 元素比率が約 0.9～1.3 の範囲であり、その交換可能なカチオンは当量基準で約 0%～約 100%のカルシウムイオンと約 100%～約 0%のその他のイオンを含み、前記その他のイオンは、リチウム、ナトリウム、カリウムのような IA 族イオンと、カルシウム以外の II A 族イオンと、金以外の IB 族イオンと、水銀以外の IIB 族イオンと、ランタニドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択され、好ましくは、前記元素比率が 0.9～1.15 の範囲であり、この吸着剤のカチオン組成物は、約 60%～約 100%のカルシウムイオンと、リチウム、ナトリウム、カリウムのような IA 族イオンと、カルシウム以外の II A 族イオンと、金以外の IB 族イオンと、水銀以外の IIB 族イオンと、ランタニドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択される約 40%～約 0%のカチオンを含み、特に好ましくは、前記元素比率が 0.95～1.05 の範囲であり、カチオン組成物は、約 95%～約 100%のカルシウムイオンと、リチウム、ナトリウム、カリウムのような IA 族イオンと、カルシウム以外の II A 族イオンと、金以外の IB 族イオンと、水銀以外の IIB 族イオンと、

ランタニドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択される約 5%～約 0%のカチオンを含む。Si/Al 元素比率が 0.9～1.15 の範囲の材料、および上述のカチオン組成物は、本明細書中で、カルシウム低シリコン X タイプゼオライト (CaLSX タイプゼオライト) と称される。

【0015】本発明の利点は、その相対的単純さにある。CaLSX タイプゼオライトを含む第三の吸着剤の層を使用することによって、温度変動吸着 PPU 装置を、ガス流れが深冷空気分離装置に入る前にこのガス流れから水分と二酸化炭素を除去するだけでなく、空気流れ中に存在する望ましくない窒素酸化物、特に酸化二窒素、さらには飽和および不飽和炭化水素ガスをも除去する装置に容易に変換することができる、ということが見いだされた。これは、実質的に水分、二酸化炭素、さらには窒素酸化物と炭化水素類のような微量不純物のない深冷蒸留装置に入る空気流れをもたらす。深冷空気分離装置に入るこの高度に精製された空気流れは、非常に安全なプラントをもたらす、そしてこの空気分離装置が従来達成されたよりも高い純度を有する生成物を供給することを可能にする。

【0016】本発明の Si/Al 比率の範囲とカチオン組成にある CaX タイプゼオライトはまた、多層の圧力変動吸着 PPU システムおよび/または複合温度変動/圧力変動吸着システムにおいて空気から  $N_2O$  や飽和および不飽和炭化水素ガスを除去する場合のような、微量除去にも用いることができる、と考えられる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明を以下で詳細に説明する。図 1 は、 $N_2O/NaLSX$  系の上にある  $N_2O/CaLSX$  系についての収着容量比対圧力を示すグラフ (曲線 1)、および  $CO_2/NaLSX$  系の上にある  $N_2O/CaLSX$  系についての収着容量比対圧力を示すグラフ (曲線 2) である (実施例 2)。

【0018】図 2 は、実施例 3 に記載する CaLSX タイプゼオライト吸着剤を充填した 28 インチ (11 cm) の床についての二種の不純物  $C_2H_4$  と  $N_2O$  の保持された割合 (%) 対時間を示すグラフである。

【0019】本発明は、空気から窒素と酸素を深冷蒸留によって分離する前に温度変動吸着 (TSA) によって大気空気を精製するために用いるのに適した新規な方法および吸着剤の配置を対象とする。

【0020】典型的に、深冷空気分離装置への供給物は、 $H_2O$ 、水分、 $CO_2$ 、さらに  $N_2O$ 、アセチレン、プロパン、その他の炭化水素類を含む微量不純物を含有する大気空気からなる。この供給物は通常、 $H_2O$  と  $CO_2$  を除去するために TSA 予備精製装置 (PPU) に通される。空気から  $H_2O$  と  $CO_2$  を除去するのに適した現行の TSA-PPU の構成は、様々な窒素酸化物および/または炭化水素類のような微量不純物を除去するの

には適していない。本発明の方法は、TSA-PPUにおいて用いるための新規な吸着剤の配置を対象とし、これは、N<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>を分離するために空気の供給物をASUに入れる前に、この空気の供給物からH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>を除去するだけでなく、実質的に全ての窒素酸化物、特にN<sub>2</sub>O、および炭化水素類、特にC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>をも除去する。

【0021】本発明の方法は、TSAプロセスにおいてガス流れから水分、二酸化炭素、窒素酸化物、および炭化水素類を除去することからなり、このガス流れを、

(1) ガス流れから水分を除去し得る第一の吸着剤（例えば活性アルミナ）の層を通過させ、次いで(2) ガス流れを、Xゼオライト（例えばゼオライト13X）を含む第二の吸着剤の層を通過させて、それによってガス流れからCO<sub>2</sub>が除去され、そして最後に(3) ガス流れを、Xゼオライトを含む第三の吸着剤の層を通過させ、ここでこのゼオライト相のSi/AI元素比率が0.9～1.3の範囲であり、その交換可能なカチオンは当量基準で約0%～約100%のカルシウムイオンと約100%～約0%のその他のイオンを含み、前記その他のイオンは、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなIA族イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外のIB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、ランタニドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択され、それによってガス流れから窒素酸化物と炭化水素類が除去される。

【0022】本発明の好ましい態様において、除去される窒素酸化物の不純物は酸化二窒素N<sub>2</sub>Oである。本発明の別の好ましい態様において、第二の吸着剤の層として選択されるXゼオライトはNaXゼオライトであって、そしてゼオライト相のSi/AI元素比率が0.9～1.3の範囲、好ましくは0.9～1.15の範囲、そして特に0.95～1.05の範囲のものである。

【0023】本発明のさらに好ましい態様において、第三の吸着剤の層として選択されるXタイプゼオライトは、ゼオライト相のSi/AI元素比率が0.9～1.15の範囲のものであり、そのカチオン組成物は、約60%～約100%のカルシウムカチオンと、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなIA族カチオンと、カルシウム以外のIIA族カチオンと、金以外のIB族カチオンと、水銀以外のIIB族カチオンと、ランタニドのカチオン、およびこれらの混合物からなる群から選択される約40%～約0%のカチオンを含み、特に好ましくは、前

CO<sub>2</sub> =    ~400    ppm  
CH<sub>4</sub> =       2.2       ppm  
N<sub>2</sub>O =   0.3~0.35 ppm  
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = 0.40~0.48 ppm

吸着剤の床からCO<sub>2</sub>が漏出する前に、下記の微量不純物が連続して完全に漏出した：CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、N<sub>2</sub>O、およびC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>。このことは、これらの不

記元素比率が0.95～1.05の範囲であり、カチオン組成物は、約95%～約100%のカルシウムイオンと、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなIA族イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外のIB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、ランタニドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択される約5%～約0%のカチオンを含む。

【0024】本発明のさらに別の好ましい態様において、ガス流れは空気である。別の好ましい態様において、本発明のTSAプロセスは深冷空気分離装置の上流に接続された空気PPUにおいて行われる。

【0025】本発明のTSAプロセスの典型的な操作において、水分、CO<sub>2</sub>、そして窒素酸化物（例えばN<sub>2</sub>O、NOなど）および炭化水素類（例えばアセチレン、プロパンなど）からなる微量不純物を含有する空気は、吸着剤材料からなる三つの分離した層を収容したPPUの中に通される。空気の流れに接触する第一の層は、空気から実質的に全ての水分を除去する吸着剤からなる。典型的に、この第一の吸着剤は活性アルミナからなるであろうが、その他の公知の水吸着剤シーブ材料（例えばゼオライトNaX）を用いてもよい。次いで、実質的に水分のない空気は、空気の流れから実質的に全てのCO<sub>2</sub>を除去し得る第二の吸着剤の層に通される。この第二の吸着剤の層はゼオライトX材料、特にNaXタイプゼオライトからなり、そのゼオライト相のSi/AI元素比率は0.9～1.3の範囲である。最後に、実質的にH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>のない空気の流れは、CaXタイプゼオライトからなる第三の吸着剤の層であってそのゼオライト相のSi/AI元素比率が0.9～1.3の範囲である層を通過し、それによって空気から実質的に全ての窒素酸化物と炭化水素の不純物が除去される。次いで、TSA-PPUを出る得られた空気流れは、酸素と窒素を分離するための深冷空気分離装置内に直接供給されるだろう。

【0026】

【実施例】実施例1（比較実施例）

水分で飽和して下記の微量不純物を含有する供給空気流れが、1.3フィート（39.6cm）の活性アルミナを充填した床とNaXタイプゼオライトからなる2フィート（61cm）の層に、7.1psigの圧力と61°Fの温度において通された。

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> =   1.4~1.6   ppm  
C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> =       1.4       ppm  
C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 0.55~0.75 ppm  
C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> =   1.5~1.6   ppm  
n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1.6~1.8   ppm

純物が深冷プラント内に全部入ることを意味し、これは危険な操作を招くだろう。

【0027】実施例2

CO<sub>2</sub>/NaLSX、N<sub>2</sub>O/NaLSX、およびN<sub>2</sub>O/CaLSXの各系（全てのビーズが12wt.%の結合剤を伴う）についての収着等温式（温度T=298.15°K）が、濃度依存性のものとして、死容積が最少のときの等量収着法によって直接測定される収着等量式から評価された。その原理は、文献、D. ShenおよびM. Bulow著、Microporous and Mesoporous Materials, 22 (1998) 237-249に記載されている。CaLSX材料のSi/Al元素比率は1.05であり、そのカルシウムカチオン交換値は約99%であった。これらの等温式は、本実施例についての図1に半対数スケールで示されている。半対数スケールは三つの系についての収着挙動の相違をより明確に示すために選択され、これは特に低圧等温領域に示されている。これらの領域における比収着挙動はPPUプロセスにおける微量除去に原因がある。図1は、0.5トル未満の収着平衡ガス圧力において、N<sub>2</sub>Oに対するCaLSXの収着容量はCO<sub>2</sub>に対するNaLSXの収着容量よりもかなり大きいことを教示する。N<sub>2</sub>O/CaLSX系における好ましい収着強度は、他の二つの系の特徴と比較して、非常に広い温度領域、特に0~100°Cの領域内で耐えられる。このことが、CaLSXゼオライトを、ASUの前で空気から数ppmのN<sub>2</sub>Oを除去するための好ましいN<sub>2</sub>O選択性収着剤にしている。

#### 【0028】実施例3

水分で飽和していて上述の微量不純物を含有する供給空気流れが、CECA（フランス）からSiliporite G586

として入手できるCaLSXタイプゼオライト吸着剤（ビーズのサイズ：1.6~2.5mm）を28インチ（71cm）充填した床に、71psigの圧力および61°Fの温度において通された。吸着剤の床からCO<sub>2</sub>が漏出する前に、下記の微量不純物が連続して完全に漏出した：CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、およびC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>。最も注目すべきことは、CO<sub>2</sub>が漏出する前にN<sub>2</sub>OとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>のいずれもがカラムから漏出しないことである。TSA-PPU床の構成はCO<sub>2</sub>の漏出を前提としているので、このことは、これらの不純物のいずれも深冷プラントに入らず、プラントの安全な操作がもたらされる、ということを示している。

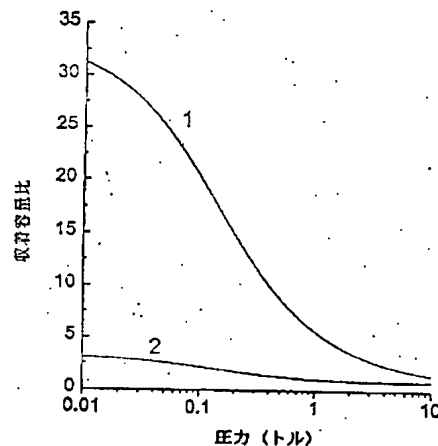
【0029】本発明を上述の特定の態様に関連させて説明したが、当業者にとっては多くの改変した態様を実施できることが以上の説明から明らかである。従って、特許請求の範囲に包含されるそのような改変の全てが本発明に含まれることが意図されている。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】N<sub>2</sub>O/NaLSX系の上にあるN<sub>2</sub>O/CaLSX系についての収着容量比対圧力を示すグラフ（曲線1）、およびCO<sub>2</sub>/NaLSX系の上にあるN<sub>2</sub>O/CaLSX系についての収着容量比対圧力を示すグラフ（曲線2）である。

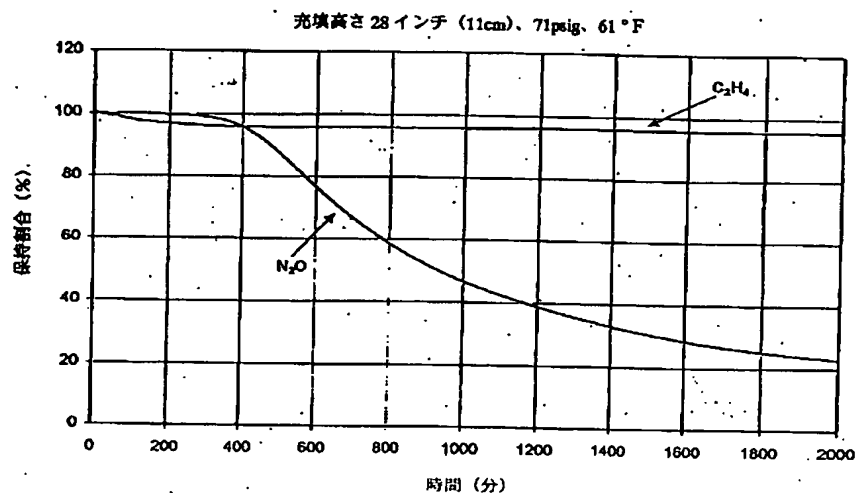
【図2】実施例3に記載するCaLSXタイプゼオライト吸着剤を充填した床についての二種の不純物C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>Oの保持された割合（%）対時間を示すグラフである。

【図1】





【図2】



.....  
 フロントページの続き

(72)発明者 ドンミン・シェン  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07922,  
 バークレー・ハイツ, スナイダー・アベニ  
 ュー 38

(72)発明者 マルティーン・ビューロウ  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07920,  
 バスキング・リッジ, ジェイムスタウン・  
 ロード 54

(72)発明者 サドハカー・アール・ジェイル  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07076,  
 スコッチ・プレインズ, スブルース・マイ  
 ル・レーン

(72)発明者 ラビ・クマール  
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州18103,  
 アレントウン, ノース・ツリーライン・ド  
 ライブ 991

(72)発明者 マドフスドハン・フッガハハリ  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州08873,  
 サマーセット, チェシャー・コート 423